

University of Groningen

Where are the holes in doped transition metal oxides?

Kuiper, Pieter

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

1990

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Kuiper, P. (1990). *Where are the holes in doped transition metal oxides? An XAS study of high T_c superconductors and $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$* . s.n.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

Waar zijn de gaten in gedoteerde overgangsmetaaloxiden?

Dit proefschrift gaat over de vraag waar de gaten zitten in oxiden van overgangsmetalen met een tekort aan elektronen. Biedt het traditionele Ni^{3+} en Cu^{3+} een goede beschrijving van de situatie? Of is een gat op zuurstof (O^\cdot) waarschijnlijker? De kwestie is o.a. erg belangrijk voor een correcte theorie van supergeleiding in de onlangs ontdekte koperverbindingen met een hoge kritische temperatuur, de zgn. hoge T_c 's. Om achter het antwoord te komen bestudeerden we de absorptie van Röntgenstraling door zuurstof-ionen in $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ en in supergeleidende koperverbindingen.

Zuiver nikkeloxide (NiO) kan in eerste instantie beschreven worden als een kristal van Ni^{2+} - en O^{2-} -ionen. O^{2-} heeft een volle buitenste elektronenschil: de edelgasconfiguratie. De elektronconfiguratie van Ni^{2+} is echter helemaal niet speciaal: het heeft 8 elektronen in de buitenste 3d-schil. Als nu in NiO een Ni^{2+} -ion vervangen wordt door lithium (Li^+), is er een electron te weinig (er is een gat). Men dacht altijd dat dit electron gecompenseerd werd door de aanwezigheid van Ni^{3+} (7 d-electronen), met andere woorden dat het gat op het nikkel-ion zit. Fotoemissie van NiO heeft echter laten zien dat het gemakkelijker is een electron uit de zuurstof 2p-banen te halen, zodat het gat op het zuurstof zou moeten zitten.

In hoofdstuk 5 geven we met Röntgenabsorptie-spectroscopie (XAS) direct bewijs dat de aanwezigheid van lithium gaten op zuurstof veroorzaakt. Als er een gat op het zuurstof is, kan een electron in het 1s-niveau met Röntgenstraling van de juiste energie een overgang maken naar het gat, zodat er Röntgenstraling wordt geabsorbeerd. Als er geen gat is, zoals in NiO , is deze overgang onmogelijk en wordt er bij deze energie geen Röntgenstraling geabsorbeerd. Door bovendien te letten op de relatieve sterkte van absorptie-pieken komen we tot de schatting is dat de ontbrekende lading voor ca. 70% door zuurstof en voor 30% door nikkel gecompenseerd wordt.

In hoofdstuk 2 en 3 laten we zien dat onze conclusie dat de gaten voornamelijk zuurstof-karakter hebben, consistent is met elektrische, optische en magnetische eigenschappen van $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$, die men vroeger trachtte te verklaren met de aanname van Ni^{3+} . Lithium in NiO gedraagt zich in veel opzichten zoals lithium in MgO (waar de gaten op het zuurstof moeten zitten) en anders dan lithium in MnO en CoO . Daar is een beschrijving met Mn^{3+} en Co^{3+} wel toepasselijk, zoals ook duidelijk blijkt uit de XAS-gegevens van LiCoO_2 in hoofdstuk 6.

Ook de sinds 1987 ontdekte supergeleiders met een hoge kritische temperatuur met als gemeenschappelijke component kuperoxyde-vlakken (de hoge T_c 's) werden aanvankelijk beschreven met Cu^{3+} . In hoofdstuk 7 en 8 gebruiken we XAS om te laten zien dat dit niet

juist is, maar dat in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ de gaten voornamelijk zuurstof-karakter hebben. Een gedetailleerde studie laat zien dat met XAS het aantal gaten nauwkeurig te bepalen is.

In de laatste twee hoofdstukken gebruiken we de polarisatie-afhankelijkheid van XAS om de orientatie van de banen van de gaten vast te stellen. Het zuurstof-karakter van de gaten en de orientatie van de gaten zijn belangrijke gegevens waar een theorie over de supergeleidende toestand in deze materialen mee moet rekenen.